

## Линейный пиролиз перхлората аммония с добавками

Г.В.Иванов, В.И.Брегинский, А.Я.Соловьев

( Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии )

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку в данном случае наибольший интерес представляет определение относительного изменения скорости пиролиза под влиянием катализатора, использовался простейший из возможных вариантов пиролиза - пиролиз на сплошной греющей пластине. По этой же причине не оценивалась разница между температурой поверхности таблетки в месте контакта с пластиной и температурой пластины. Последняя измерялась термопарой, спай которой находился в углублении снизу пластины вблизи контакта.

Для повышения точности измерений, термопара градуировалась будучи в рабочем положении. На пластину помещались отдельные кристаллики веществ с известной температурой плавления ( размером не более 0,1 мм ). Начало плавления кристалликов фиксировалось с помощью микроскопа.

Горизонтально расположенная вольфрамовая пластина нагревалась снизу за счет теплового излучения мощной электрической спирали. Температуру пластины можно было изменять в пределах  $300^{\circ}$  -  $800^{\circ}\text{C}$ . Сравнительные эксперименты показали, что скорость пиролиза не различалась существенно в тех случаях, когда пластина покрывалась листочка-



ми алюминиевой фольги ( окись алюминия не катализирует распад перхлората аммония ) и когда фольга отсутствовала. Таким образом, каталитическим влиянием вольфрамовой пластины можно пренебречь.

Образцы размером  $1 \times 8 \times 35$  мм прессовались под удельным давлением  $5 \text{ т/см}^2$ . Катализаторы вводились в перхлорат путем механического смешивания, в количестве 2% весовых. Дисперсность катализаторов была одинаковой, порядка  $50 \mu$ .

Таблетка устанавливалась перпендикулярно на пластину и прижималась к ней небольшим грузом. Влияние величины груза в данной работе не исследовалось. Несложное контактное устройство, связанное с держателем таблетки, приводило в действие электросекундомер, таким образом определялось время газификации заданных отрезков таблетки. (15-20 мм). Отсчет времени начинался после того, как газифицировалась или сгорало 3-5 мм таблетки.

При выбранной величине груза и сечении таблетки по мере уменьшения температуры пластины, наблюдаются резко различающиеся по скоростям, режимы горения либо беспламенной газификации таблетки.

Результаты экспериментов в координатах - обратные абсолютные температуры ( $1000/T^{\circ}\text{K}$ ) - логарифм скорости ( $\lg U$ ) представлены на рис. I

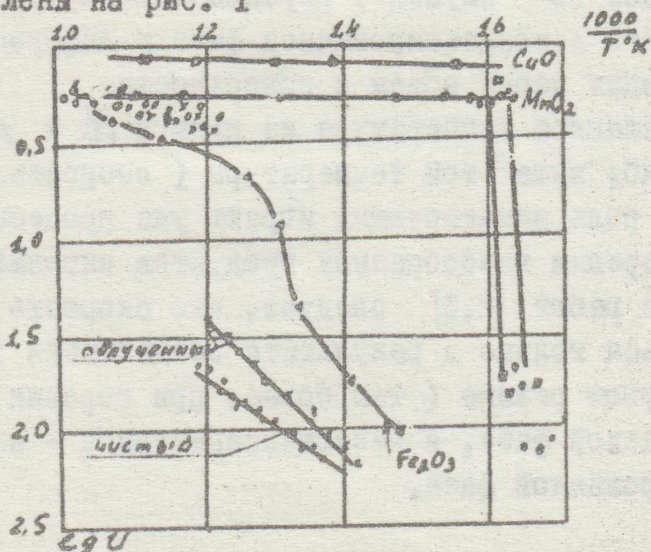


Рис. I. Пиролиз перхлората аммония с добавками.



Точки на кривых — усредненные результаты 5-10 параллельных опытов.

Чистый перхлорат аммония воспламеняется при температуре пластины выше  $450^{\circ}$ , Несмотря на наличие пламени между образцом и пластиной, скорость горения от температуры последней зависит<sup>см.</sup> (рис. 1). Ниже  $450^{\circ}$  наблюдается беспламенная газификация со скоростью порядка  $10^{-2}$  мм/сек.

В присутствии 2%  $\text{CuO}$  и 2%  $\text{MnO}_2$  горение начинается при температуре пластины  $350^{\circ}$  и его скорость, в отличие от чистого перхлората, почти не меняется с ростом температуры пластины. Ниже  $350^{\circ}$  пиролиз протекает со скоростью порядка  $10^{-4}$  —  $10^{-5}$  мм/сек. Характер влияния  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  иной. В ее присутствии наблюдается сравнительно плавный ( по величинам скоростей ) переход от пиролиза к горению. Скорость пиролиза сильно увеличивает, скорость горения — тормозит.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [2,3] сообщается о 2-х режимах протекания пиролиза. Установлено, что в высокотемпературном режиме ( скорости менее  $10^{-1}$  мм/сек ) пиролиз лимитируется деструкцией вещества в конденсированной фазе и диффузией продуктов деструкции через объем к поверхности.

При определенной температуре на прямой  $U = f(T^{\circ})$  имеется перегиб; выше этой температуры ( скорость более  $10^{-1}$  мм/сек ) роль лимитирующих играют уже процессы десорбции и испарения газообразных продуктов пиролиза.

Из выводов работ [2,3] следует, что скорость процесса может измениться только в результате воздействия: в высокотемпературном режиме ( тем более, при горении ) — на процессы в газовой фазе, в низкотемпературном — на процессом в конденсированной фазе.



Экспериментально это можно подтвердить, выборочно воздействуя, например, лишь на процессы в конденсированной фазе. Таким видом воздействия можно считать предварительное облучение перхлората аммония. Действительно, при дозах порядка  $10^5$  рад радиолизу подвергается около 0,002% перхлората. Продукты радиолиза – газообразные, термически нестойкие соединения остаются заключенными в решетку исходной соли. Это ускоряет распад вещества (см., например, [4]), причем, здесь вряд ли можно ожидать заметного изменения в характере протекания процессов в газовой фазе.

Нами было проведено облучение перхлората аммония рентгеновскими лучами на установке РУП-200 дозой  $10^5$  рад.

Из рис. I видно, что облучение сильно увеличивает скорость пиролиза в низкотемпературном режиме, однако, воспламенение происходит при той же температуре, что и в случае необлученного, а скорость горения при температуре пластины выше  $450^\circ$  предварительное облучение не меняет.

Эти результаты согласуются с выводами работ [2,3]: влияние предварительного облучения сильнее всего проявляется в низкотемпературном режиме, когда процессы в конденсированной фазе являются лимитирующими.

Поэтому можно считать, что и воздействие добавок будет аналогичным, т.е. катализ процессов распада в конденсированной фазе может изменить скорость пиролиза лишь при температурах, ниже температуры воспламенения. Выше ее эффекты влияния добавок следует связывать с катализом процессов в газовой фазе. Исходя из сказанного и принимая во внимание результаты работы [1] (там же – ссылки на другие источники), эффектам влияния добавок можно дать следующее объяснение.

Окислы меди и марганца являются катализаторами окисления аммиака. В их присутствии окисление (воспламенение) последнего возможно уже при  $300^\circ$ , вследствие чего и наблюдается



сдвиг температуры начала горения образцов на нагретой пластине.

Механизм влияния окиси железа, очевидно, иной. Известно [5], что она гораздо слабее, чем  $\text{CuO}$  и  $\text{MnO}_2$  катализирует окисление аммиака (более того, является промышленным катализатором его синтеза). Поэтому торможение добавкой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  скорости горения ПХА можно объяснить ингибированием процессов в газовой фазе. Следует отметить, что и  $\text{MnO}_2$  при температурах пластины около  $800^\circ$  начинает оказывать тормозящий эффект. Эти результаты говорят о том, что реакции в газовой фазе при горении определяют скорость всего процесса. Наличие добавок меняет ход этих реакций таким образом, что скорость горения может либо возрасти, либо уменьшиться.

Сильное ускорение добавкой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  пиролиза в низкотемпературной области можно считать следствием катализа процессов в конденсированной фазе, хотя пока еще неясно, каких именно.

#### ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние добавок  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на скорость пиролиза перхлората аммония нагретой пластиной.
2. Дано объяснение причинам изменения в характере влияния добавок при разных температурах пластины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Братинский, Г.В.Иванов, Н.И.Одышев. К вопросу о механизме влияния катализаторов на скорость горения конденсированных смесей. Доклад в настоящем сборнике.
2. *Chai Ken K.F. Andersen and J. Chem Phys* 1960, 32, 141-146.
3. Хансел, М.к-Алеви. Ракетная техника и космонавтика. 1966, № 5, стр. 94-102.
4. В.Ф.Комаров, В.В. Болдырев, В.К.Журавлев, Г.В.Иванов, Кинетика и катализ, 1967, т.УШ, вып.2, стр.817.
5. И.М.Морозов, Л.И.Лукьянова, Н.Н.Тамкин, Кинетика и Катализ, 1966, т.УШ, вып.1, стр.172.